



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ПРЕДПРИЯТИЕ-ГОСУДАРСТВЕННАЯ
БИБЛИОТЕКА МПА

(19) SU (11) 477626 A

(51) 4 C 07 F 3/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 1807489/23-04

(22) 07.07.72

(46) 15.08.85. Бюл. № 30

(72) В.В.Вавилов, В.Г.Герливанов,
Л.Е.Каллиопин, М.В.Соболевский,

А.С.Сахнев и Э.А.Симоненко

(53) 547.245.07(088.8)

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТИВА
ГРИНЬЯРА взаимодействием магния
с галоидными алкилами, отличаю-
щийся тем, что, с целью сокра-
щения времени синтеза, повышения
конверсии магния и обеспечения воз-
можности проведения процесса непре-
рывно, магний берут в виде сферичес-
ких частиц размером до 600 мкм, имею-
щих внутренние макро- и микропоры.

(19) SU (11) 477626 A

Изобретение относится к области получения реактивов Гриньяра.

Известен способ получения реактива Гриньяра, заключающийся в том, что галоидный алкил (арил) подвергают взаимодействию с магнием в виде стружки или порошка в различных растворителях типа эфиров или углеводородов.

Недостатком этого способа является то, что магниевая стружка при реакции с галоидным алкилом комкуется, слипается, в результате чего реакционная поверхность сокращается и увеличивается период полного превращения магния в реактив Гриньяра. Кроме того, магниевые стружки налипают на стенки реактора и таким образом выводятся из зоны реакции, образуют пробки в коммуникациях и т.д.

С целью сокращения времени синтеза, повышения конверсии магния и обеспечения возможности проведения процесса непрерывно в предлагаемом способе магний берут в виде сферических частиц размером до 600 мкм, имеющих внутренние макро- и микропоры.

Описывается способ получения реактива Гриньяра взаимодействием дисперсного магния в виде сферических частиц размером до 600 мкм, полученных распылением расплава магния инертным газом с последующим их охлаждением в среде жидких углеводородов.

Сферические частицы магниевого порошка характеризуются наличием внутренних макро- и микропор, возникновение которых объясняется большой скоростью ($\sim 10^6$ °C/с) кристаллизации капель магниевого расплава при распылении. Получаемый таким образом порошок содержит не более 0,5% окиси магния и обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с используемым в настоящее время в промышленности магнием в виде стружки, что объясняется малой степенью окисленности, требуемой величиной реакционной поверхности частиц и наличием в них внутренней пористости.

Помимо этого сферическая форма порошка предотвращает его слипание и налипание на стенки аппаратуры из-за точечного контакта частиц друг с другом и поверхностями реакционных сосудов.

Пример 1. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, при 45–50°C загружают 12,2 г (0,5 моль) сферического порошка магния с размером частиц менее 600 мкм. К магнию добавляют 10 мл диэтилового эфира. Затем в течение 20 мин вводят раствор 59,9 г (0,55 моль) бромистого этила в 70 г толуола. Продукты синтеза выдерживают при перемешивании в течение 0,5 ч при 50°C. Выход этилмагнийбромида (по магнию) составляет 89,5% от теоретически возможного.

Пример 2. В тех же условиях, что и в примере 1, проводят синтез этилмагнийбромида на стружке магния толщиной менее 150 мкм. Выход реактива Гриньяра составляет через 0,5 ч выдержки 54,6%, через 1,0 ч – 64,2%.

Пример 3. В условиях примера 1 проводят синтез этилмагнийхлорида на сферическом порошке магния. Хлористый этил берут в количестве 38,7 г (0,6 моль). Выход этилмагнийхлорида после выдержки в течение 0,5 ч составляет 78,2%.

Пример 4. В тех же условиях, что и в примере 3, проводят синтез этилмагнийхлорида на магнии в виде стружки толщиной менее 150 мкм. Выход целевого продукта составляет через 0,5 ч выдержки 59,2%, через 1,0 ч – 73,5%.

Пример 5. Проводят сравнительный синтез этоксисиланов по Гриньяру с использованием обычно применяемой в промышленных условиях магниевой стружки толщиной менее 150 мкм и сферических частиц магния диаметром менее 600 мкм.

Оба образца дисперсного магния имеют близкую по величине удельную поверхность около 1000 см²/г (по адсорбционному методу измерения).

Первую стадию синтеза – взаимодействие тетраэтоксисилана (ТЭОС), хлорэтана (ХЭ) и магния в толуоле (Т), взятых в молярном соотношении 1,0:2,41:2,0:2,66, осуществляют в реакционной колбе при 45–50°C и при скорости ввода тройной смеси (ТЭОС:ХЭ:Т) 5 мл/мин.

Вторую стадию, гидролиз продуктов синтеза в 15%-ной соляной кислоте при их весовом соотношении 1:1, осуществляют в другом реакционном со-

суде с последующей промывкой толуольного раствора продуктов гидролиза до нейтральной реакции.

Далее осуществляют отгонку растворителя и анализ полученных продуктов.

Анализ продуктов синтеза показывает, что замена стружки магния на сферический дисперсный магний, частицы которого имеют внутренние микро- и макропоры, позволяет повысить выход полиорганосилоксанов на 10% (с 72 до 82% от теоретически возможного).

Пример 6. В условиях примера 1 проводят синтез метилмагнийхлорида с использованием сферического порошка магния с размером частиц менее 600 мкм. Продукты синтеза выдерживают при перемешивании в течение 0,5 ч при 50°C. Выход метилмагнийхлорида составляет 81,2% от теоретически возможного.

Пример 7. В условиях примера 6 проводят синтез метилмагнийхлорида на стружке магния толщиной менее 150 мкм.

Выход реактива Гриньяра составляет через 0,5 ч выдержки 39,3%.

Пример 8. В смесительный аппарат ($\phi=2200$ мм; $H=2700$ мм; $V=6$ м³) с мешалкой ($n=60$ об/мин) загружают 615 кг толуола, 400 кг хлорэтила и 534 кг эфира ортокремниевой кислоты. При перемешивании получают тройную смесь в количестве 1549 кг.

Синтез этилэтоксисиланов осуществляют в стальном реакционном аппарате ($\phi=1200$; $H=2000$ мм; $V=3$ м³) с пароводяной рубашкой и мешалкой, куда предварительно загружают магний в одном случае в виде стружки (известный способ) в количестве 125 кг, в другом то же количество магния, но в виде сферических частиц, таких как в примерах 1, 3 и 5.

Затем в реактор с магнием постепенно вводят тройную смесь тетраэтоксисилана, хлорэтила и толуола. После завершения реакции проводят гидролиз продуктов синтеза в 15%-ной соляной кислоте.

Сравнительный анализ результатов синтеза показал, что замена стружки магния на сферически дисперсный магний позволил повысить выход полиорганосилоксанов в промышленных условиях на 18% (с 65 до 83%). Это объясняется тем, что сферический порошок магния при реакции с галоидалкилом в отличие от магниевой стружки не комкуется, не слипается, не налипает на стенки реакционного аппарата и мешалку и благодаря развитой сетке микро- и макропор обладает высокой реакционной способностью, так как в процессе взаимодействия обнажаются новые поверхности, не покрытые окисной пленкой.

Редактор Л.Письман Техред О.Ващишина Корректор М.Самборская

Заказ 5765/2

Тираж 354

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4